

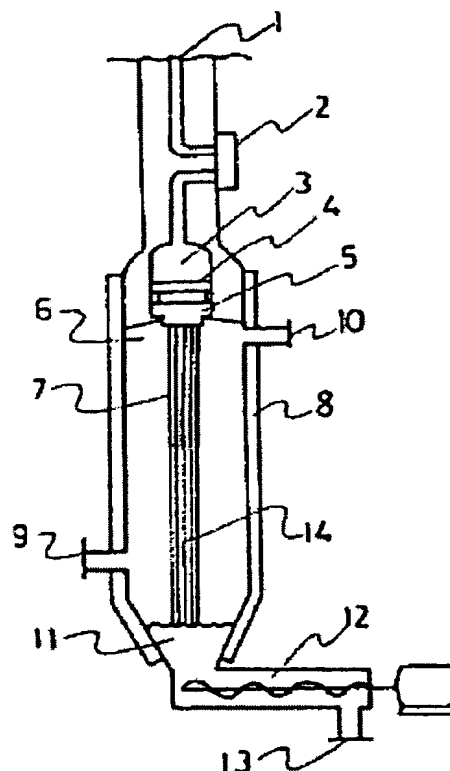
CONTINUOUS POLYCONDENSATION OF POLYESTER

Patent number: JP61207429
Publication date: 1986-09-13
Inventor: HASHIMOTO HIROSHI; TATE SUSUMU; WATANABE TOMIO; CHIBA AKIRA
Applicant: TOYO BOSEKI; KOKORITSU GOSEN GIJUTSU KENK
Classification:
- international: (IPC1-7): C08G63/22
- european:
Application number: JP19850047232 19850308
Priority number(s): JP19850047232 19850308

Report a data error here

Abstract of JP61207429

PURPOSE: To obtain a high-quality polyester within a short time, by polycondensing bis (beta-hydroxyalkyl) terephthalate by allowing it to flow down vertically along a linear object from a die. **CONSTITUTION:** Bis(beta-hydroxyethyl) terephthalate and/or its oligomer or precondensate are sent through a feed pipe 1 and a feeder 2 to an extruding head 3, filtered by a filter 4 within this head and extruded from a die 5 to a reaction vessel 6. A linear object 7 is suspended from die 5. The reaction vessel 6 is heated by means of a jacket 8 and is provided with an inlet 9 for feeding an inert gas to its inside. The by-product formed by the condensation reaction is discharged from a gas exit 10. The molten reaction product 11 which is the polymer brought to complete polycondensation is fed by a screw 12 to a spinning machine through a pipe 13 or molded into chips by cooling.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

特許公報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平 4 - 5 8 8 0 6

(24) (44) 公告日 平成4年 (1992) 9月18日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 63/78	M F			
C 0 8 G 63/88	L N			
D 0 1 D 5/38				
D 0 1 F 6/62	3 0 1			

請求項の数 1

(全 0 頁)

(21) 出願番号	特願昭60-47232	(71) 出願人	999999999 東洋紡績株式会社 *
(22) 出願日	昭和60年 (1985) 3月8日	(71) 出願人	999999999 高効率合繊技術研究組合 *
(65) 公開番号	特開昭61-207429	(72) 発明者	橋本 博 *
(43) 公開日	昭和61年 (1986) 9月13日	(72) 発明者	楯 進 *
		(72) 発明者	渡辺 富雄 *
		(72) 発明者	千葉 明 *

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの連続重縮合方法

【特許請求の範囲】

1 加熱された不活性ガス雰囲気中に、少なくとも1つの孔を有する口金より、ビスー（ β -ヒドロキシアルキル）テレフタレートおよび／またはその低重合体である初期縮合物を連続して実質的に垂直に押し出し、重縮合を行なうに際し、該初期縮合物を前記口金より垂直に垂らした線状物に沿わせて流下させることを特徴とするポリエステル

2 初期縮合物を口金より垂直に垂らした線状物に沿わせて流下させた後、前記線状物なしで、続いて糸条状に流下させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの連続重縮合方法。

【発明の詳細な説明】**〔産業上の利用分野〕**

本発明はポリエステルの製造方法に関する。詳しくはビスー（ β -ヒドロキシエチル）テレフタレート及び／又はその低重合体もしくはその初期縮合物を極めて短い反応時間で重縮合させることにより、その副反応、着色、分解等を抑制し高品質のポリエステルを得る方法に関する。

〔従来の技術〕

従来よりポリエチレンテレフタレートを主とするポリエステルは多くの優れた特性を有するため繊維やフィルムとして広く用いられてきた。

ポリエチレンテレフタレートは通常テレフタル酸とエチレングリコールを直接エステル化させるか又はジメチルテレフタレートとエチレングリコールをエステル交換させて、ビスー（ β -ヒドロキシエチル）テレフタレート及び／又はその低重合体を得、次いでこれを高真空下で加熱攪拌し重縮合させることにより製造されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

高真空下で加熱攪拌し重縮合するという方法は高粘性物を攪拌するための高い動力を必要とし、また高真空下で行なわれているにもかかわらず一般に長時間を要するのが実状である。このような重縮合反応は特に重合末期において縮合反応の生成物の除去が律速であり、それ故薄い膜状あるいは細い繊維状で重縮合を行うと重縮合速度は極めて速くなることが知られている。極めて細い繊維で重縮合する方法として紡糸口金から真空中あるいは不活性ガス雰囲気中に紡糸する方法（米国特許第3110547号明細書参照）があるが、この方法には繊維形成能が充分大きなものを供給しないと

反応器内で繊維状にならず、反応器内での滞留時間が短くなり重縮合反応が進行し難い欠点がある。また特公昭48-8355号公報に記載されているように反応器内に金網を垂直に配置し金網にそつて溶融物を流下させ、反応器内での滞留時間を永くする方法が提案されているが、この場合溶融物が垂直方向にスムーズに流れず網目に滞留し均一な品質のポリエステルが得られないという欠点がある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等はかかる問題点を解決し短時間でかつ高品質のポリエステルを得る方法について鋭意検討した結果遂に本発明を完成するに至つた。

すなわち本発明は加熱された不活性ガス雰囲気中に、少なくとも1つの孔を有する口金より、ビスー（ β -ヒドロキシアルキル）テレフタレートおよび／またはその低重合体である初期縮合物を連続して実質的に垂直に押し出し、重縮合を行なうに際し、該初期縮合物を前記口金より垂直に垂らした線状物に沿わせて流下させることを特徴とするポリエステルの連続重縮合方法である。

本発明におけるポリエステルとはテレフタル酸及びエリレングリコールより主として得られるものであるが、それ以外の第3成分として例えば、イソフタル酸、1, 4-ブタンジオール、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などを含有しているても差し支えない。また従来より公知の添加剤例えば酸化チタンのような艶消し剤、滑剤等を含んでもよい。

本発明において口金より垂直に垂らす線状物としては、耐熱性があり熱変形しないような材質であればよく、銀、白金、鋼鉄、その他合金などの金属、耐熱性プラスチックなどが挙げられる。線状物の径は紡糸口金の径より細くかつ最上部より最下部まで同一の径、あるいは最下部に行くに従つて徐々に小さくすることが、初期縮合物の均一な流下のために好しい。線状物の径が途中で極端に変わると初期縮合物の流れが乱れ、玉状になり、重縮合反応がスムーズに進行せず得られた重合体の品質のバラツキが生じる。線状物の長さは目的とする重合体の重合度により適宜選択され、線状物の最下部において目標とする重合度に達していることが望ましい。なお線状物最下部先端を尖らせることにより重合体系条状に落下させ、さ

らに重縮合を進行させることができる。また線状物に通電し内部より加熱することにより、より重縮合反応を加速することも可能である。本発明においては口金の孔の中心点と線状物断面の中心点とが一致することが好しい。その場合流下する初期縮合物は線状物の円周にそつて均一の厚みを保ちながら流下するため重合度の一定した重合体得られ、本発明の効果が発揮される。

本発明に用いる口金の孔径は、前記線状物の径との関連で決定されるのが、0.3mm以上5mm以下であることが好ましい。0.3mm以下では孔の中心に線状物をセットすることが難しく、また5mm以上では線状物にそつて流下する初期縮合物の径が太くなり十分な反応速度が得られない。

次に本発明方法を図面を用いて説明する。

第1図は本発明方法を実施する際に用いられる重縮合反応装置の一実施態様例の概略断面図である。ビスー（ β -ヒドロキシエチル）テレフタレート及び／又はその低重合体もしくはその初期縮合物は導入管1より計量装置2を経て押し出しヘッド3へ送られ、ヘッド内でフィルター4により濾過され口金5から反応容器6に押し出される。口金5には線状物7が垂直方向に垂らされている。反応容器6はジャケット8により加熱されており、また内部に不活性ガスが導入するための不活性ガス導入口9が設けられ、縮合反応により生じた生成物は気体排出口10により排出される。重縮合反応の完了した重合体である反応溶融物11はスクリー12により配管13を通り紡糸機に送るか、あるいは冷却してチツブ状に成形される。

なお本発明の前記のようにして得られた重合体をそのまま繊維成形物として、たとえば第2図で示すような重縮合直接紡糸装置を用いて得ることができる。第2図において、線状物7の最下部より糸条状に落下する重合体14は、重合体の着色を防止するため、反応容器6の下部に設けられた冷却ゾーン15に送られ、ガス導入口16より導入された不活性ガスで冷却されたのち、巻取り機17により巻取られる。

前記本発明で用いられる不活性ガスとは、溶融状態のポリエステルに対し不活性なものであり、炭酸ガス、窒素、ヘリウム等の反応性の乏しいガスを意味する。

以上本発明方法は、重縮合反応の最終工程として採用することが好ましいが、中間工程として用いることもできる。

〔実施例〕

以下実施例により本発明を説明するが本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例 1

極限粘度 $[\eta] = 0.28$ のエチレンテレフタレートオリゴマーを第1図に示した装置に供給し重合した。口金の孔径は0.8mmで孔数は5個であり、それぞれの孔に直径0.5mm、長さ150cmのワイヤーを垂直方向に垂らした。オリゴマーの供給温度275℃、反応容器内温度340℃、窒素ガス流量100ℓ/minで20分間反応した。得られたポリエステル $[\eta]$ は0.61であり末端カルボキシル基は23当量/10⁶gであつた。

実施例 2

第2図に示す装置を用い、実施例1と同一条件で重合した。冷却ゾーンには窒素ガスを20ℓ/

minを流し500m/分の速度で巻き取つた。得られた未延伸糸の $[\eta]$ は0.58であつて、糸の色調は良好であつた。

〔発明の効果〕

本発明は口金より垂直に垂らした線状物を用いることにより、繊維形成能のないような重合度の低い初期縮合物にも応用することができ、単に前記線状物に沿つて初期縮合物を流下させるだけで、極めて短時間で高品質のポリエステルを得ることができる。また金網等の多孔性物体を使用しないため網目に滞留することなく均一な品質のポリエステルが得られることに特長がある。

【図面の簡単な説明】

第1, 2図はそれぞれ本発明方法を実施する際に用いる重縮合反応装置および重縮合直接紡糸装置の一実施態様例の概略断面図である。

5 : 口金、14 : 重合体、6 : 反応容器、15 : 冷却ゾーン、7 : 線状物、17 : 巻取り機、11 : 反応熔融物（重合体）。

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公告
 ⑫ 特許公報(B2) 平4-58806

⑬ Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公告 平成4年(1992)9月18日
 C 08 G 63/78 NMF 7211-4 J
 63/88 NLN 7211-4 J
 D 01 D 5/38 3 0 1 S 7199-3 B
 D 01 F 6/62 7199-3 B
 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリエステルの連続重縮合方法

⑯ 特 願 昭60-47232

⑰ 公 開 昭61-207429

⑱ 出 願 昭60(1985)3月8日

⑲ 昭61(1986)9月13日

⑳ 発 明 者 橋 本 博 滋賀県大津市下阪本1丁目7番5号
 ㉑ 発 明 者 橋 進 滋賀県高島郡今津町松陽台1丁目6番地の12
 ㉒ 発 明 者 渡 辺 富 雄 滋賀県大津市美空町1-3 琵琶湖美空第2団地2-201
 ㉓ 発 明 者 千 葉 明 兵庫県神戸市東灘区住吉東町3丁目9-29
 ㉔ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
 ㉕ 出 願 人 高効率合繊技術研究組 大阪府大阪市東区瓦町5丁目39番地 株式会社大阪化学繊維
 合 維会館内
 審 査 官 鐘 尾 み や 子

1

㉖ 特許請求の範囲

1 加熱された不活性ガス雰囲気中に、少なくとも1つの孔を有する口金より、ビスー(β-ヒドロキシアルキル)テレフタレートおよび/またはその低重合体である初期縮合物を連続して実質的に垂直に押し出し、重縮合を行なうに際し、該初期縮合物を前記口金より垂直に垂らした線状物に沿わせて流下させることを特徴とするポリエステルの連続重縮合方法。

2 初期縮合物を口金より垂直に垂らした線状物に沿わせて流下させた後、前記線状物なしで、続いて糸条状に流下させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のポリエステルの連続重縮合方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリエステルの製造方法に関する。詳しくはビスー(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及び/又はその低重合体もしくはその初期縮合物を極めて短かい反応時間で重縮合させることにより、その副反応、着色、分解等を抑制し高品質のポリエステルを得る方法に関する。

〔従来の技術〕

2

従来よりポリエチレンテレフタレートを主とするポリエステルは多くの優れた特性を有するため繊維やフィルムとして広く用いられてきた。

ポリエチレンテレフタレートは通常テレフタル酸とエチレングリコールを直接エステル化させるか又はジメチルテレフタレートとエチレングリコールをエステル交換させて、ビスー(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及び/又はその低重合体を得、次いでこれを高真空中で加熱攪拌し重縮合させることにより製造されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

高真空中で加熱攪拌し重縮合するという方法は高粘性物を攪拌するための高い動力を必要とし、また高真空中で行なわれているにもかかわらず一般に長時間を要するのが実状である。このような重縮合反応は特に重合末期において縮合反応の生成物の除去が律速であり、それ故薄い膜状あるいは細い繊維状で重縮合を行うと重縮合速度は極めて速くなることが知られている。極めて細い繊維で重縮合する方法として紡糸口金から真空中あるいは不活性ガス雰囲気中に紡糸する方法(米国特許第3110547号明細書参照)があるが、この方法には繊維形成能が充分大きなものを供給しないと

(2)

特公平4-58806

3

4

反応器内で繊維状にならず、反応器内での滞留時間が短くなり重縮合反応が進行し難い欠点がある。また特公昭48-8355号公報に記載されているように反応器内に金網を垂直に配置し金網にそつて溶融物を流下させ、反応器内での滞留時間を永くする方法が提案されているが、この場合溶融物が垂直方向にスムーズに流れず網目に滞留し均一な品質のポリエステルが得られないという欠点がある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者等はかかる問題点を解決し短時間でかつ高品質のポリエステルを得る方法について鋭意検討した結果遂に本発明を完成するに到つた。

すなわち本発明は加熱された不活性ガス雰囲気中に、少なくとも1つの孔を有する口金より、ビスー(β-ヒドロキシアルキル)テレフタレートおよび/またはその低重合体である初期縮合物を連続して実質的に垂直に押し出し、重縮合を行なうに際し、該初期縮合物を前記口金より垂直に垂らした線状物に沿わせて流下させることを特徴とするポリエステルの連続重縮合方法である。

本発明におけるポリエステルとはテレフタル酸及びエリレングリコールより主として得られるものであるが、それ以外の第3成分として例えば、イソフタル酸、1,4-ブタンジオール、2,6-ナフタレンジカルボン酸などを含有しているても差し支えない。また従来より公知の添加剤例えば酸化チタンのような脱消し剤、消剤等を含んでもよい。

本発明において口金より垂直に垂らす線状物としては、耐熱性があり熱変形しないような材質であればよく、銀、白金、鋼鉄、その他合金などの金属、耐熱性プラスチックなどが挙げられる。線状物の径は紡糸口金の径より細くかつ最上部より最下部まで同一の径、あるいは最下部に行くに従つて徐々に小さくすることが、初期縮合物の均一な流下のために好しい。線状物の径が途中で極端に変わると初期縮合物の流れが乱れ、玉状になり、重縮合反応がスムーズに進行せず得られた重合体の品質のバラツキが生じる。線状物の長さは目的とする重合体の重合度により適宜選択され、線状物の最下部において目標とする重合度に達していることが望ましい。なお線状物最下部先端を尖らせることにより重合体糸条状に落下させ、さ

らに重縮合を進行させることができる。また線状物に通電し内部より加熱することにより、より重縮合反応を加速することも可能である。本発明においては口金の孔の中心点と線状物断面の中心点が一致することが好しい。その場合流下する初期縮合物は線状物の円周にそつて均一の厚みを保ちながら流下するため重合度の一定した重合体を得られ、本発明の効果が発揮される。

本発明に用いる口金の孔径は、前記線状物の径との関連で決定されるのが、0.3mm以上5mm以下であることが好ましい。0.3mm以下では孔の中心に線状物をセットすることが難しく、また5mm以上では線状物にそつて流下する初期縮合物の径が太くなり十分な反応速度が得られない。

次に本発明方法を図面を用いて説明する。

第1図は本発明方法を実施する際に用いられる重縮合反応装置の一実施態様の概略断面図である。ビスー(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート及び/またはその低重合体もしくはその初期縮合物は導入管1より計量装置2を経て押し出しヘッド3へ送られ、ヘッド内でフィルター4により濾過され口金5から反応容器6に押し出される。口金5には線状物7が垂直方向に垂らされている。反応容器6はジャケット8により加熱されており、また内部に不活性ガスが導入するための不活性ガス導入口9が設けられ、縮合反応により生じた生成物は気体排出口10により排出される。重縮合反応の完了した重合体である反応溶融物11はスクリー12により配管13を通り紡糸機に送るか、あるいは冷却してチップ状に成形される。

なお本発明の前記のようにして得られた重合体をそのまま繊維成形物として、たとえば第2図で示すような重縮合直接紡糸装置を用いて得ることができる。第2図において、線状物7の最下部より糸条状に落下する重合体14は、重合体の着色を防止するため、反応容器6の下部に設けられた冷却ゾーン15に送られ、ガス導入口16より導入された不活性ガスで冷却されたのち、巻取り機17により巻取られる。

前記本発明で用いられる不活性ガスとは、溶融状態のポリエステルに対し不活性なものであり、炭酸ガス、窒素、ヘリウム等の反応性の乏しいガスを意味する。

(3)

特公平4-58806

5

6

以上本発明方法は、重縮合反応の最終工程として採用することが好ましいが、中間工程として用いることもできる。

〔実施例〕

以下実施例により本発明を説明するが本発明は実施例に限定されるものではない。

実施例 1

極限粘度 $[\eta]=0.28$ のエチレンテレフタレートオリゴマーを第1図に示した装置に供給し重合した。口金の孔径は 0.8mm で孔数は5個であり、それぞれの孔に直径 0.5mm 、長さ 150cm のワイヤーを垂直方向に垂らした。オリゴマーの供給温度 275°C 、反応容器内温度 340°C 、窒素ガス流量 100 l/min で20分間反応した。得られたポリエステル $[\eta]$ は 0.61 であり末端カルボキシル基は $23\text{ 当量}/10^6\text{ g}$ であった。

実施例 2

第2図に示す装置を用い、実施例1と同一条件で重合した。冷却ゾーンには窒素ガスを 20 l/

min を流し 500 m/分 の速度で巻き取った。得られた未延伸糸の $[\eta]$ は 0.58 であつて、糸の色調は良好であつた。

〔発明の効果〕

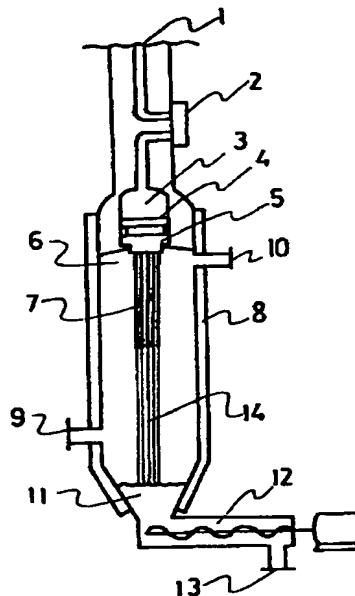
本発明は口金より垂直に垂らした線状物を用いることにより、繊維形成能のないような重合度の低い初期縮合物にも応用することができ、単に前記線状物に沿つて初期縮合物を流下させるだけで、極めて短時間で高品質のポリエステルを得ることができる。また金網等の多孔性物体を使用しないため網目に滞留することなく均一な品質のポリエステルが得られることに特長がある。

図面の簡単な説明

第1、2図はそれぞれ本発明方法を実施する際に用いる重縮合反応装置および重縮合直接紡糸装置の一実施態様の概略断面図である。

5：口金、14：重合体、6：反応容器、15：冷却ゾーン、7：線状物、17：巻取り機、11：反応溶融物（重合体）。

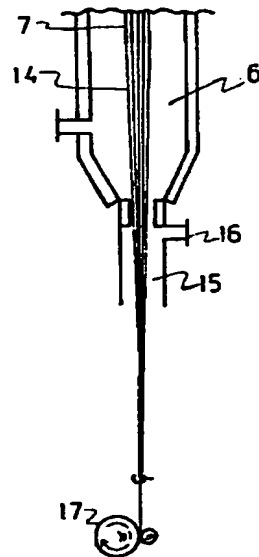
第1図



(4)

特公 平 4-58806

第2図



1: 導入管
2: 計量装置
3: 押し出しヘッド
4: フィルター
5: 口金
6: 反応容器

7: 環状物
8: 加熱ジャケット
9: 不活性気導入口
10: 気体排出口
11: 反応液融物(冷却器)
12: スプレー

13: 配管
14: 重合体
15: 冷却ゾーン
16: ガス導入口
17: 巻取り機